

54.103

*0*20803

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 17. Juni 2004 (17.06.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/050043 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C08L 33/14, 33/26

A61K 7/00.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2003/012816

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. November 2003 (17.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 56 148.6 __29. November 2002 (29.11.2002) DE (72) Erfinder; und

- (75) Erlinder/Anmelder (nur für US): MANTECA ZUAZO, Izaskun [ES/DE]; Sternstrasse 197, 67063 Ludwigshafen (DE). GOMEZ, Marcos [ES/DE]; Klingenteichstr. 6, 69117 Heidelberg (DE). NGUYEN-KIM, Son [DE/DE]: Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITIONS COMPRISING AT LEAST ONE COPOLYMER (A) AND AT LEAST ONE COPOLYMER (B), AND USE THEREOF IN COSMETIC PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN, DIE MINDESTENS EIN COPOLYMER (A) UND MINDESTENS EIN COPO-LYMER (B) ENTHALTEN UND DEREN VERWENDUNG IN KOSMETISCHEN ZUBEREITUNGEN

$$= \begin{array}{c} R^{9} \\ (R^{10})_{x} \\ Z - R^{11} NR^{12}R^{13} \end{array}$$
 (III)

(57) Abstract: Disclosed is a composition comprising (A) copolymer made up of (A-1) at least one ethylenically unsaturated, radically copolymerizable monomer of general formula Y-NR1-C(V)-NIIR2, wherein the substituents have the following meaning: Y represents a radically polymerizable ethylenically unsaturated radical; V represents O, S, or NH; R1, R2 independently represent H or a C₁ to C₈ alkyl group

or jointly represent a bridging C2 to C4 alkylene group that can be substituted up to twice with a C1 to C4 alkoxy group and/or hydroxyl group; (A-2) at least one unsaturated monomer of general formula X-C(O)CR7 = CIIR6, wherein the substituents have the following meaning: X is selected among the group of radicals -OH, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂, radicals R⁸ being identically or differently selected among the group comprising -11, C₁-C₄₀ linear-chain or branched-chain alkyl radicals, N,N-dimethylaminoethyl, 2-hydroxyethyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, hydroxypropyl, methoxypropyl, or ethoxypropyl; R⁷ and R⁶ are independently selected among the group comprising -II, C₁-C₈ linear-chain or branched-chain alkyl chains, methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-methoxyethoxy, and 2-ethoxyethyl, (B) at least one additional copolymer that is different from (A) and is made up of (B-1) at least one monomer of general formula (III), wherein R9 represents II, alkyl with 1 to 8 C atoms, R10 represents II, methyl, R11 represents alkylene with 1 to 24 C atoms, which is optionally substituted by C₁-C₆ alkyl, R¹², R¹³ represent a C₁-C₄₀ alkyl radical, Z represents nitrogen if x=1 or oxygen if x=0, and (B-2) at least one ethylenically unsaturated monomer.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzung, enthaltend(A) Copolymer aus(A-1) mindestens einem ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (1) Y-NR1-C(V)-N11R2 (1), wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen: Y = einem zur radikalischen Polymerisation befähigten ethylenisch ungesättigten RestV = O, S oder NIIR1, R2 = unabhängig voneinander II oder eine C1- bis C8-Alkylgruppe, oder beide zusammen eine überbrückende C2- bis C4-Alkylgruppe, gruppe, die bis zu zweifach mit einer C1- bis C4-Alkoxygruppe und/oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann.(A-2) mindestens einem ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel (II) X-C(O)CR7 = CHR6 (II), wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH. -OR8, NH2, -NHR8, N(R8)2:die Reste R8 können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus -H, C1-C40 linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl;R7 und R6 sind unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -11, C1-C8 linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl. (B) mindestens einem weiteren von (A) verschiedenem Copolymeren aus(B-1) mindestens einem

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, HD, HL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



JC17 Rec'd PCT/PTO 06 MAY 2005

ZUSAMMENSETZUNGEN, DIE MINDESTENS EIN COPOLYMER (A) UND MINDESTENS EIN COPOLYMER (B) ENTHALTEN, UND DEREN VERWENDUNG IN KOSMETISCHEN ZUBEREITUNGEN

5 Beschreibung

10

20

35

Bei kosmetischen Zubereitungen, insbesondere solchen auf Öl, Creme oder Lotionbasis sind Eigenschaften wie gutes Hautgefühl, Wasserbindungsvermögen und Absorption, Konsistenz und Einziehvermögen entscheidende Größen. Diese Eigenschaften werden durch das physikalische Verhalten der kosmetischen Zubereitungen unter der Einwirkung von mechanischen Kräften beeinflusst. Das rheologische Profil einer kosmetischen Zubereitung ist für die genannten Eigenschaften von großer Bedeutung.

Zur Beeinflussung des rheologischen Profils werden kosmetischen Zubereitungen beispielsweise nicht-wasserlösliche polymere Verdicker zugesetzt. Als verdickende Zusätze sind beispielsweise Fettalkoholethoxylate, Fettsäurealkylolamide, ethoxylierte Glucoseester, ethoxylierte Partialglyceride oder Kochsalz bekannt. Zuviel Kochsalz kann in einer auf Fettalkoholethersulfat
basierenden Formulierung aber in das Gegenteil umschlagen und das Produkt wir immer niedriger viskos und im Extremfall kommt es zu einer Phasenseparation.

Eine andere Möglichkeit der Verdickung besteht darin, die viskositätserhöhende Wirkung von Tensidgemischen auszunutzen. Alkylbetaine und Alkylpolyglykoside verdicken in geringen Zusätzen Formulierungen auf Basis Fettalkoholethersulfat.

25 Strukturviskose Produkte mit Gelcharakter, die sich beispielsweise zur Anwendung aus der Tube eignen, werden durch Zusatz von polymeren Gelbildnern, z.B. Polyacrylsäure, Xanthan oder Hydroxypropylmethylcellulose, erhalten.

EP 0 824 914 B1 beschreibt ein verdicktes Körperpflegemitteln, welches einen polymeren Rheologiemodifizierer enthält. Dieser ist erhältlich durch Polymerisation von C1-C6- Alkyl(meth)acrylsäureestern, (Methy)acrylamide und sog. assoziativen Monomeren.

WO 97/36572 beschreibt eine kosmetische Zubereitung, welche mindestens ein Silikonöl und ein Verdicker enthält, wobei der Verdicker ein Polymer ist, welches Silikongruppen und als weitere funktionelle Gruppen beispielsweise Harnstoffgruppen enthält.

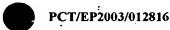
Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, welche sich als Verdicker, insbesondere als Verdicker in kosmetischen Zubereitungen, eignen. Von besonderem Interesse waren kosmetische Zubereitungen, die eine Ölphase enthalten.

15

20

25

30



DE 34 43 964 A1 und DE 39 02 103 A1 beschreiben Bindemittel für wässrige Glanzfarben, welche aus mehrphasigen Emulsionspolymerisaten bestehen. Diese sind aus einem harten Kernmaterila und einem weichen Schalenmaterial aufgebaut. Am Aufbau des Schalenmaterials können Monomere mit Ureidogruppen beteiligt sein.

DE 39 02 555 A1 beschreibt wässrige Polyacrylat Systeme für die Lackierung von Kunststoffoberflächen, welche bis zu 10 Gew.-% einer polymerisierbaren Ureidoverbindung enthalten können, wie beispielsweise N-Methacrylamidomethylenhamstoff, N-(2-

10 Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, und N-Vinylimidazol.

DE 39 02 067 A1 beschreibt filmbildende, selbstvernetzende wässrige Kunststoffdispersionen enthaltend ein Emulsionspolymerisat, welches ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Ureidogruppe enthalten kann. Verwendet werden diese Dispersionen zum Anstrich von Kunststoffoberflächen.

DE 43 34 178 A1 (= EP 722 477 A1, WO 95/09896 A1) beschreibt wässrige Polymerzubereitungen, die ein Polymerisat, das Ureidogruppen aufweist, und eine Polyaldehydverbindung enthalten. Verwendet werden diese Zubereitungen zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Haftung am Substrat sowie mit erhöhter innerer Festigkeit.

DE 100 41 680 A1 beschreibt wässrige Polymerisatdispersionen, welche als Monomeren Harnstoffderivate, wie z.B. N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff oder N-(2-Methyacryloxyethyl)thiohamstoff bis zu 5 Gew.-% enthalten können. Diese Dispersionen eignen als Bindemittel in Beschichtungsmitteln und gewährleisten hohen Glanz und hohe Blockfestigkeit der Beschichtungsmittel.

US 3,645,965 beschreibt synthetische Polymere, welche durch Einbau von Imidazolidin-4-onen erhöhte Lichtung und Temperaturbeständigkeit aufweisen.

US 3,876,657 beschreibt die Herstellung von 1- substituierten Imidazolidin-2-onen und die Verwendung dieser Verbindungen als Monomere für Polymere und Copolymere.

US 5,852,123 beschreibt Propfpolymere enthaltend eine Harnstoff- oder Imidgruppe und die 35 Verwendung dieser Pfropfpolymere zum Dispergieren von Pigmenten. Die Polymere bestehen zu 2 bis 97 Gew.-% aus einem Rückrat eines Polymers aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, 97 bis 2 Gew.-% aus einem Makromer, welches über eine terminale, ethylenisch ungesät-

10

15

20

35

tigte Gruppe auf das Rückrat gepfropft ist und mindestens 1 Gew.-% eines dispergierenden Agens, welche eine Imid-Gruppe und/oder eine Harnstoff-Gruppe enthält.

US 5,972,431 beschreibt wässrige Zubereitungen für Überzugsmittel, Tinten und landwirtschaftliche Zusammensetzungen, welche zur Verminderung der Oberflächenspannung ein zyklisches Harnstoffderivat enthalten.

EP 0 124 713 B1 beschreibt Imidazolidinon-Monomere sowie Polymere aus diesen Monomeren und ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie die Verwendung dieser Polymere als Formaldehyd-freies Bindemittel für nicht gewebte Textilien.

EP 0 609 793 A2 beschreibt eine wässriges Bindemittel, enthaltend eine filmbildende wässrige Kunststoffdispersion und eine Vernetzungskomponente. Die Kunststoffdispersion ist ein Emulsionspolymerisat mit polymerisierten Einheiten eines ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer seitenständigen Alkylenharnstoffgruppe. Die Vernetzungskomponente besteht aus polyfunktionellen Aldehyden.

EP 1 000 610 A1 (DE 19850363) beschreibt die Verwendung von Polymeren, an die Derivate von Ethylenharnstoff gebunden sind in Kosmetika und als Haarfestigerpolymere. Diese Polymere zeichnen sich durch verbesserte Auswaschbarkeit bei herabgesetzter Lösungsviskosität und unveränderter Festigungswirkung aus

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend

25 (A) Copolymer aus

(A-1) mindestens einem ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (I)

30 $Y-NR^{1}-C(V)-NHR^{2}$ (I),

wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:

 einem zur radikalischen Polymerisation befähigten ethylenisch ungesättigten Rest

V = O. S oder NH

 R^1 , R^2 = unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe, oder beide zusammen eine überbrückende C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe, die



bis zu zweifach mit einer C₁- bis C₄-Alkoxygruppe und/oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

(A-2) mindestens einem ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel (II)

5

$$X-C(O)CR^{7} = CHR^{6}$$
 (II),

wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:

10

15

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂;

die Reste R⁸ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl;

R⁷ und R⁶ sind unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

20

- (B) mindestens einem weiteren von (A) verschiedenem Copolymeren aus
 - (B-1) mindestens einem Monomeren der allgemeinen Formel (III)

$$= \begin{array}{c} R^{9} & (R^{10})_{x} \\ - Z - R^{\frac{11}{2}} N R^{12} R^{13} \end{array}$$
 (III)

25

30

mit

R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen.

R¹⁰

= H, Methyl,

R¹¹

= Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional

substituiert durch C1-C6-Alkyl.

R12, R13

= C₁-C₄₀ Alkylrest,

Z

Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0.

und

5

(B-2) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Als Monomer (A-1) geeignet sind insbesondere Verbindungen mit V = O, sogenannte Ureidoverbindungen.

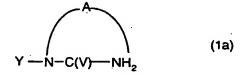
- 10

Als Monomer (A-1) geeignet sind Verbindungen mit V = S, sogenannte Thioureidoverbindungen.

Als Monomer (A-1) geeignet sind Verbindungen mit V= NH, sogenannte Guanidinoverbindungen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer (A-1) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) eingesetzt



20

wobei A = eine 2 oder 3 gliedrige, gegebenenfalls eine Carbonylgruppe aufweisende Alkylengruppe darstellt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in der A eine unsubstituierte 2gliedrige Alkylengruppe darstellt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in der V = O.

In einer bevorzugten Ausführungsform bilden R¹ und R² zusammen eine, gegebenenfalls substituierte überbrückende C2-Alkylengruppe.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in der A eine unsubstituierte 2gliedrige Alkylengruppe darstellt und in der V=O.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer (A-1) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) eingesetzt

wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, -OH, -NH, C₁- bis C₈-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (lb), in der V = O. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (lb), in der R_3 und $R_4 = H$. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (lb), in der V = O, R_3 und $R_4 = H$ und $V = CH_2 = C(CH_3) - CO - O - (CH_2)_2$

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (lb), in der V=S, R_3 und R_4 = H und Y = CH_2 = $C(CH_3)$ -CO-C- $CH_2)_2$ -

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (lb), in der V=NH, R_3 und R_4 = 15 H und Y = CH_2 = $C(CH_3)$ -CO- $C(CH_2)_2$ - (= Ureidomethacrylat).

Als Y in Formel (I) ist jeder zur radikalischen Polymersiation befähigte ethylenische ungesättigte Rest geeignet.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als ethylenische ungesättigter Rest Y ein Rest der folgenden Formel (IV) eingesetzt

$$Y = CH_2 = CR^5 - CO - W - (CH_2)_0 - (IV),$$

25 wobei

30

35

$$R^5$$
 = H, CH_3
W = O, NH
n = 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4

darstellt.

Beispielhaft seien für Y genannt:

 $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_2-$; $CH_2=CH-CO-NH-(CH_2)_2-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_2-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-(CH_2)_2-$;



 $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_3-$; $CH_2=CH-CO-NH-(CH_2)_3-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_3-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-(CH_2)_3-$;

 $CH_2=CH-CO-O-(CH_2)_4-$; $CH_2=CH-CO-NH-(CH_2)_4-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-O-(CH_2)_4-$; $CH_2=C(CH_3)-CO-NH-(CH_2)_4-$;

Besonders bevorzugt als Y ist CH₂=C(CH₃)-CO-O-(CH₂)₂-

R₁ und R₂, R₃, R₄,R₆, R₇, R₉ können unabhängig voneinander darstellen Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte C₁–C₈–Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n–Propyl, 1–Methylethyl, n–
10 Butyl, 1–Methylpropyl–, 2–Methylpropyl, 1,1–Dimethylethyl, n–Pentyl, 1–Methylbutyl, 2–
Methylbutyl, 3–Methylbutyl, 2,2–Dimethylpropyl, 1–Ethylpropyl, n–Hexyl, 1,1–Dimethylpropyl,
1,2–Dimethylpropyl, 1–Methylpentyl, 2–Methylpentyl, 3–Methylpentyl, 4–Methylpentyl, 1,1–
Dimethylbutyl, 1,2–Dimethylbutyl, 1,3–Dimethylbutyl, 2,2–Dimethylbutyl, 2,3–Dimethylbutyl, 3,3–
Dimethylbutyl, 1–Ethylbutyl, 2–Ethylbutyl, 1,1,2–Trimethylpropyl, 1,2,2–Trimethylpropyl, 1–Ethyl–
1–methylpropyl, 1–Ethyl–2–methylpropyl, n–Heptyl, 2-Ethylhexyl und n–Octyl.

Als Monomer (A-2) geeignet sind Monomere der allgemeinen Formel (II)

$$X-C(O)CR^7 = CHR^6$$
 (II),

20

5

wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂;

- die Reste R⁸ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl;
- R⁷ und R⁶ sind unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -H, C₁-C₈
 30 linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy
 und 2-Ethoxyethyl.

Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (A-2) sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Ester und Amide.

35

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, and 1,2,6–Hexantriol, von Aminoalkoholen oder

von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

Ebenfalls verwendbare Monomere (A-2) sind substituierte Acrylsäuren sowie Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₄ Alkyl, -CN, COOH, besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Besonders geeignete Monomere (A-2) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte
 Sulfonsäuren, wie z.B. Acrylamidopropansulfonsäure;

Als Monomere (A-2) geeignet sind weiterhin Maleinsäure, Furnarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure.

Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Alkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, und N-[3-(dimethylamino)propyl]-methacrylamid

Besonders geeignet als Monomere (A-2) sind n-Butylacrylat, Acrylsäure und/oder Stearylmethacrylat.

 R_{θ} und R_{12} , R_{13} , können unabhängig voneinander darstellen verzweigte oder unverzweigte C_{1} – C_{40} –Alkylreste, bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C_{1} – C_{20} -Alkylreste.

Als Monomere (B-1) geeignet sind Monomere der allgemeinen Formel (III)

$$= \frac{R^9}{Z - R^{11} NR^{12}R^{13}}$$
 (III)

mit

5

15

20

R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

 $R^{10} = H$, Methyl,

R¹¹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch C₁--C₆-Alkyl,

 R^{12} , $R^{13} = C_1 - C_{40}$ Alkylrest,

10 Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für

x = 0.

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino monosubstituiert, oder N,N-dialkylamino disubstituiert sein, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quaternisiert werden.

Ebenfalls verwendbare Monomere (E) sind substituierte Acrylsäuren sowie, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₄ Alkyl, -CN, COOH, besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

- Besonders bevorzugt als Monomere (B-1) werden ein oder mehrere Monomere ausgewählt aus folgender Gruppe eingesetzt: N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer (B-1) N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt.

Als geeignete copolymerisierbare Monomere (B-2) können bevorzugt ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet werden. Dabei kann entweder ein einzelnes Monomer oder Kombinatio10 .

15

25

30

nen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden. Mit copolymerisierbar ist gemeint, daß die verwendeten Monomere unter Verwendung irgendeiner konventionellen synthetischen Methode polymerisiert werden können.

Beispielsweise können dies Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation sein, ohne dass die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bei der Lösungspolymerisation kann Wasser oder übliche organische Lösungsmittel als Lösungsmittel verwendet werden. Auch die Herstellung in der Schmelze ist möglich.

Monomere, die mit einer durch freie Radikale initiierten Reaktion polymerisiert werden können, sind bevorzugt. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, dass die Monomere zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri-, oder tetrasubstituiert sein kann.

Geeignet sind prinzipiell alle als (A-1) und (A-2) genannten Monomere, sofem sie von (B-1) verschieden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt aus 20 mindestens einem Monomeren (A-1) und mindestens zwei Monomeren (A-2).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt aus mindestens einem Monomeren (A-1) und mindestens zwei Monomeren (A-2), wobei die Monomeren (A-2) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und/oder Stearylmethacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt, bei dem als Monomer (A-1) Ureidomethyacrylat gewählt wird und als Monomer (A-2) mindestens ein Monomer aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und/oder Stearylmethacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt aus mindestens einem Monomeren (A-1) und mindestens 2 Monomeren (A-2).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt, bei dem als Monomer (A-1) Ureidomethyacrylat gewählt wird und als Monomer (A-2) mindestens zwei Monomere aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat, Acrylsäure und/oder Stearylmethacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (B) ein Copolymer eingesetzt aus mindestens einem Monomeren (B-1) und mindestens zwei Monomeren (B-2).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (B) ein Copolymer eingesetzt aus N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat als Monomeren (B-1) und mindestens einem weiteren Monomeren (B-2).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Copolymer (B) ein Copolymer eingesetzt aus N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat als Monomeren (B-1) und mindestens einem weiteren Monomeren (B-2) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat und Ureidomethacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die molaren Verhältnisse der Copolymere (A) zu
(B) so gewählt, dass sie im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesonderen im Bereich von 1:5 bis
5:1 liegen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Copolymere (B) aus (B-1) mindestens einem Monomeren der allgemeinen Formel (III)

 $= \begin{array}{c} R^{9} & (R^{10})_{x} \\ Z - R^{11} N R^{12} R^{13} \end{array}$ (III)

mit

R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R¹⁰ = H, Methyl,

R¹¹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituient durch C₁-C₆-Alkyl,

R¹², R¹³ = C₁-C₄₀ Alkylrest,

Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0.

und

20

25

30

(B-2) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren.

. 15

30

35

Die Copolymere (B) eignen sich zur Verwendung in kosmetischen Zubereitungen. Die Copolymere (B) eignen sich als Verdicker. Sie eignen sich insbesondere als Verdicker in kosmetischen Zubereitungen.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich als Verdicker. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verdickung von kosmetischen Zubereitungen, bei dem man der zu verdickenden Zubereitung 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zugibt.
- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können vorteilhaft in kosmetischen Zubereitungen verwendet werden, insbesondere haarkosmetischen Zubereitungen.

Der Begriff der kosmetischen Zubereitungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in hautkosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch- und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen in kosmetischen Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, in Nagelpflegemitteln sowie in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik angewendet.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Hautpflegemitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln, Deodorantien, Lichtschutzmitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Antiaknemitteln, Make-up, Maskara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges, Pudern und Augenbrauenstiften.

Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes,

20

25



Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen vor.

In den kosmetischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen besondere Wirkungen entfalten. Die Zubereitungen können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Zubereitungen können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in den hautkosmetischen Zubereitungen in einem Anteil von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Pulver, Mousse, Milch oder Lotion appliziert werden.

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Zubereitungen und geeigneten Lösungsmitteln noch in der Kosmetik übliche Zusätze, wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

Als weitere übliche Zusätze können enthalten sein Fettkörper, wie mineralische und synthetische Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoff-atomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C₆-C₃₀-Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und azetyliertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-Gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Carboxy-



methylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylakolhol und Polyvinylpyrrolidon.

Man kann die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkommliche Polymere eignen sich beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methac-10 rylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer™ 100P), Copolymere aus Ethylacrylat 15 und Methacrylsäure (z.B. Luvimer™ MAE), Copolymere aus N-tert.-Butyl-acrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold™ 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z.B. Luviset™ Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B Luviskol™ VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z.B. C₄-C₃₀-Alkylester der Meth(acrylsäure), C₄-20 C₃₀-Alkylvinylester, C₄-C₃₀-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat™ FC, Luviquat™ HM, Luviquat™ MS, Luviquat™ Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat™ PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat™ Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan.

30

25

Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinyl-acetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

35

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersilo-

10

15

20

25

30

35



xane oder Silikonharze.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate werden in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt.

Solche Formulierungen liegen vorteilhafterweise in Form von Emulsionen bevorzugt als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch erfindungsgemäß möglich und gegebenenfalls vorteilhaft andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W-oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen usw.

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

Die Emulsionen enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymerisaten übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser.

Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, Dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

So kann eine erfindungsgemäß brauchbare Hautcreme z.B. als W/O-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist.

Die Konzentration des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsions-Typ etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion; die Fettphase macht etwa 20 und 60 Gew.-% aus und die wässrige Phasen etwa 20 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um diejenigen, welche in diesem Emulsionstyp üblicherweise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter: C₁₂-C₁₈-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern von Hydroxystearinsäure und C₁₂-C₃₀-Fettalkoholen; Mono- und Diestern von C₁₂-C₁₈-Fettsäuren und Glyzerin oder Polyglyzerin; Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglycolen; oxypropylenierten/oxyethylenierten C₁₂-C₂₀-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoholen, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxyethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen; und Mischun-

10

20

25

30

35

gen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-alkohol.

Zu geeigneten Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, zählen Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei 410°C liegt, wie z.B. Vaselinöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikonglycol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

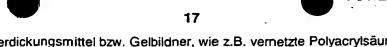
Um die Retention von Ölen zu begünstigen, kann man auch Wachse verwenden, wie z.B. Carnauba-Wachs, Candellilawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im allgemeinen werden diese Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in den Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von 70 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Ingredienzen zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man die wasserlöslichen Ingredienzen vorher gelöst hat; man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit hat, lässt sie dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Pflegeemulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt.

Die wässrige Phase der O/W-Emulsion der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls

- Alkohole, Diole oder Polyole sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol, Glycerin, Ethylenglycolmonoethylether;



- übliche Verdickungsmittel bzw. Gelbildner, wie z.B. vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan Gum oder Alginate, Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.
- 5 Die Ölphase enthält in der Kosmetik übliche Ölkomponenten, wie beispielsweise:
 - Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkancarbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten C₃-C₃₀-Alkoholen, beispielhaft Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Hexyldecylstearat, Oleyloleat; außerdem synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie Jojobaöl;
- verzweigte und/oder unverzweigte Kohlenwasserstoffe und
 -wachse;
 - Silikonöle wie Cyclomethicon, Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan sowie Mischungen daraus;
- 20 Dialkylether;

30

- Mineralöle und Mineralwachse;
- Triglyceride gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter C₈ C₂₄-Alkancarbonsäuren; sie können ausgewählt werden aus synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen Ölen, wie Olivenöl, Palmöl, Mandelöl oder Mischungen.

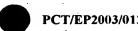
Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

- Die Herstellung kann durch Aufschmelzen der Ölphase bei ca. 80°C erfolgen; die wasserlöslichen Bestandteile werden in heißem Wasser gelöst, langsam und unter Rühren zur Ölphase zugegeben; homogenisiert und kaltgerührt.
- 35 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich auch zur Verwendung in Wasch- und Duschgel-Formulierungen sowie Badepräparaten.

15

30

35



Solche Formulierungen enthalten neben den erfindungsgemäßen Zubereitungen üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside, sowie Lipide, Parfümöle, Farbstoffe, organische Säuren, Konservierungsstoffe und Antioxidantien sowie Verdicker/Gelbildner, Hautkonditioniermittel und Feuchthaltemittel.

In den Wasch, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew-%. 10

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, 20 Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alky-25 lamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäure-ester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Wasch, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4, -10), Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Viny

10 Vinypyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Wasch- und Duschgel-Formulierungen und Badepräparate Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glycol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

Haarkosmetische Zubereitungen umfassen insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"- Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

- Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform
 - a) 0,05 bis 20 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung
- 30 b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0 bis 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren,

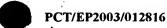
15

20

25

30

35



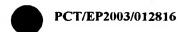
Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfürnöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive:

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz 10 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset™ P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsãure (z.B. Luvimer™ 100P), Copolymere aus Ntert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold™ 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset™ Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B Luviskol™ VBM).

Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balancer CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balancer 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyner 258 (Rohm &

20



Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

15 Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zubereitungen

- 35 a) 0,1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung
 - b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0 bis 70 Gew.-% eines Treibmittel



d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung
- 10 b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittel
 - d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile
- Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.
- Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetylether; Ceteareth, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.
 - Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyldimethyl-2hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimmoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).
- Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylsulfonate,

25

5

ź

5



Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung
- b) 60 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 bis 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z.B. Hydro-xypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and) Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Stea-reth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen erhöhen die Kämmbarkeit von Haaren, sie können da-20 her als Konditioniermitteln, insbesondere als Konditioniermittel in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt werden

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in kosmetischen Zubereitungen als Verdicker eingesetzt werden.

25

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch in Shampooformulierungen als Festigungsund/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich insbesondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- 30 a) 0,05 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitungen
 - b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 50 Gew.-% Tenside
 - c) 0 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
 - d) 0 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

35

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

10

15

25

30

35

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane,



Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

25

5

Herstellungsbeispiele

Alle Copolymere (A) bzw. (B) wurden via Lösungspolymerisation wie folgt hergestellt:

10

15

20

Eine Lösung der verschiedenen Monomere (10 % der Gesamtmenge, die eingesetzt wird) und eine Lösung enthaltend 1 % WAKO V 59 in Ethanol (13 % der Gesamtmenge, die eingesetzt wird) in Ethanol (70 bis 250 g, je nach Polymer) wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 80 C erhitzt. Zwei verschieden Lösungen wurden tropfenweise zu dieser Lösung gegeben: 1) Eine Lösung mit dem Initiator [WAKO V59 0,99 g in Ethanol (100 g)]; 2) eine Lösung mit den gewählten Monomeren in den ausgewählten prozentualen Mengen. Die Initiatorlösung 1) wurde über einen Zeitraum von 4 h zugetropft, die Monomerenlösung 2) über einen Zeitraum von 3 h. Die Reaktionstemperatur wurde bei 80°C gehalten und die Lösungen wurden bei ständigem Rühren unter Stickstoffatmosphäre gehalten. Eine Stunde nach der letzten Zugabe wurde unter Beibehalt der Reaktionsbedingungen eine Lösung von 2,31 g WAKO V59 in 100 g Ethanol über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Die erhaltende Reaktionsmischung wurde weitere 4 h bei 80°C belassen (unter ständigem Rühren und Stickstoff Atmosphäre). Tabelle 1 gibt die verschiedenen Monomeren sowie die Mol-% der Monomere im entsprechenden Copolymer wieder.

25 Viskositätsmessung

Die Viskosität wurde für jedes Polymer wurde in einem Wells-Brookfield-CONE/PLATE-Viskosimeter mit Cone CP-41 (3□) bei 23□C gestimmt. Dazu wurden ca. 2 ml der Probe in den temperierten Messkörper gegeben (Platte war während der Messing komplett benetzt). Die Viskositäten wurden in mPa*s bestimmt.

Die Viskositäten wurden dabei jeweils unter 3 verschiedenen Bedingungen gemessen:

I) in einer ethanolischen Lösung mit 40 % Feststoffanteil

35

30

II) in einer 50:50 Mischung aus a) und Miglyol

III) in einer 20:80 Mischung aus a) und Miglyol (= 80)

Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

5 Tabelle 1: Synthetisierte Copolymere (A) und (B) und ihre Viskositäten

| Nr. | Monomeren Zusammensetzung (Mol-%) | Viskosität I (mPas) | Viskositāt II (mPas) | Viskositāt III (mPas) | Lösung III |
|----------|---|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| | ⁿ BA : DMAPMA (Copolymer B) | | | | |
| 5 | 95:5 | 37 | 31 | 25 | Klar |
| 6 | 90:10 80:20 | 46 | . 39 | 28 | Klar |
| 7 | 70:30 | 62 | 59 | 38 | Klar |
| 8 | • | 74 | 47 | 33 | Klar |
| | ⁿ BA: DMAPMA (Copolymer B) | | | | |
| 9 | 88:12 | 80 | 59 | 38 | Klar |
| | ⁿ BA:UMA:AS (Copolymer A) | | | | |
| 10 | 80:10:10 70:10:20 | 122 | 105 | N. m. ^(a) | Ph. (b) |
| 11 | 60:10:30 | 82 | 55 | N. m. ^(a) | Ph. ^(b) |
| 12 | | 237 | 138 | N. m. ^(a) | Ph. (b) |
| | ⁿ BA:UMA:DMAPMA (Copolymer B) | | | _ | |
| | 80:10:10 | 52 | 44 | 29 | Klar |
| 13 14 | 70:10:20 | 64 | 50 | 32 | Klar |
| 15 | · 60:10:30 | 144 | 94 | 44 | Klar |

| _ | _ |
|---|----------|
| | |
| |) |
| • | |

| Nr. | Monomeren Zusammensetzung (Mol-%) | Viskosität I (mPas) | Viskosität II (mPas) | Viskosität III (mPas) | Lösung III |
|-----|--|------------------------|-------------------------|--------------------------|------------|
| | SMA: ⁿ BA:UMA:AS (Copolymer A) | | | | |
| | ÷ | · | | | |
| | | · | | | |
| | | | | | |

(a): nicht mischbar (b): Phasentrennung

Die Viskosität von Miglyol alleine beträgt 22 mPas

Alle Copolymere der Tabelle I ließen sich in Lösungen I und II (I = 40 gew.-%ige ethanolische bzw. II = 50:50 Lösung aus I und Miglyol) als klare Lösung herstellen.

Miglyol 812 ist unter dem INCI Namen Caprylic/Capric Triglyceride bekannt.

Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen aus Copolymeren (A) und Copolymeren (B)

Die entsprechenden Copolymeren (A) und (B) wurden als Mischungen bei Raumtemperatur in verschiedenen Gewichtsverhältnissen wie im folgenden zueinander hergestellt. Folgende Mischungen wurden hergestellt (Gewichtsverhältnisse der Copolymeren (A) zu (B) sind in Tabelle 2 angegeben.

15

25

10

Verwendete Abkürzungen

nBA

n-Butylacrylat

AS

Acrylsäure

DMAPMA

N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat

20 SMA

Stearylmethacrylat

UMA

Ureidomethacrylat

| Mischung | Copolymer (A) | Copolymer (B) |
|----------|----------------|-------------------------|
| (1) | "BA:UMA:AS | ⁿ BA: DMAPMA |
| (2) | "BA:UMA:AS | "BA:UMA:DMAPMA |
| (3) | SMA:"BA:UMA:AS | "BA:UMA:DMAPMA |

Aus den Copolymeren (A) und (B) wurden verschiedene Mischungen hergestellt. Diese wurden in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen mit Miglyol gemischt und die Viskosität wie oben



angegeben gemessen. Tabelle 2 stellt die Ergebnisse zusammen.

Mischungen aus Copolymer (A) ⁿBA:UMA:AS und Copolymer (B) ⁿBA:DMAPMA Tabelle 2:

| | (%Mol) | | GewRatio | [(A)-(B)] : Miglyol Viskositä GewRatio (mPas) | |
|-----|--------------|----------|----------|--|---------------------|
| 1 | | (%Mol) | 4.07 | | 2015 |
| 19a | 80:10:10 | 90 : 10 | 1:0,7 | 50.50 | 1 |
| 19b | | | | 50:50 | 1350 |
| 19c | | | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 19d | • | | 1:1,02 | - | 2655 |
| 19e | | | | 50:50 | 1573 |
| 19f | | | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 20a | 70 : 10 : 20 | 80 : 20 | 1:0,7 | - | - |
| 20b | | | | 50:50 | N.m. ^(a) |
| 20c | | · | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 20d | | | 1:1,10 | . • | 10076 |
| 20e | | | | 50:50 | N.m. ^(a) |
| 20f | | · | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 21a | 60:10:30 | 1:0,7 | - | | H. v. (6) |
| 21b | | | 50:50 | | N.m. ^(a) |
| 21c | | | 20:80 | • | N.m. ^(a) |
| 21d | | | 1:1,19 | • | H. v. (b) |
| 21e | | | | 50:50 | N.m. ^(a) |
| 21f | | | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 22a | 80:10:10 | 88:12 | 1:1 | • | 1740 |
| 22b | | . 1 | | 50:50 | 832 |
| 22c | | Ì | | 40:60 | 750 |
| 22d | | | | 30:70 | N.m. ^(a) |
| 22e | | | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 23a | 70 : 10 : 20 | 88 : 12 | 1:2 | - | 2310 |
| 23b | | | İ | 50:50 | 909 |
| 23c | | l | | 40:60 | 639 |
| 23d | | | İ | 30:70 | N.m. ^(a) |
| 23e | · | | | 20:80 | N.m. ^(a) |
| 24a | 60:10:30 | -88 : 12 | 1:3 | - | 3640 |
| 24b | | | | 50:50 | 2700 |
| 24c | | | | 40:60 | 1819 |
| 24d | | | | 30:70 | N.m. ^(a) |



| 24e | | 20:80 | N.m. ^(a) |
|-----|------|-------|---------------------|
| 1 | | | |

- (a) n.m. nicht gemessen
- (b) H.v. hoch viskos

Patentansprüche

15

20

30

35

40

| 1. | Zusammensetzung, enthaltend |
|----|-----------------------------|
|----|-----------------------------|

- 5 (A) Copolymer aus
 - (A-1) mindestens einem ethylenisch ungesättigten, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (I)

 $Y-NR^1-C(V)-NHR^2$ (I),

wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:

Y = einem zur radikalischen Polymerisation befähigten ethylenisch ungesättigten Rest

V = O, S oder NH

 R^1 , R^2 = unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe, oder beide zusammen eine überbrückende C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe, die bis zu zweifach mit einer C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppe und/oder Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

(A-2) mindestens einem ungesättigten Monomeren der allgemeinen Formel (II)

 $X-C(O)CR^7 = CHR^6$ (II),

25 wobei die Substituenten folgende Bedeutung besitzen:

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂;

die Reste R⁸ können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl;

 R^7 und R^6 sind unabhängig voneinander, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -H, C_1 - C_8 linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

- (B) mindestens einem weiteren von (A) verschiedenem Copolymeren aus
- (B-1) mindestens einem Monomeren der allgemeinen Formel (III)

$$= \begin{array}{c} R^{9} & (R^{10})_{x} \\ Z - R^{11} - NR^{12}R^{13} \end{array}$$
 (III)

mit

R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R¹⁰ = H, Methyl,

R¹¹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional

substituiert durch C1-C6-Alkyl,

 R^{12} , $R^{13} = C_1 - C_{40}$ Alkylrest,

Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für

x = 0.

10 und

5

(B-2) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Copolymer (A)
 ein Copolymer aus mindestens einem Monomeren (A-1) und mindestens zwei Monomeren (A-2) eingesetzt wird.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (A-1) eine Verbindung der folgende Formel (Ia) eingesetzt wird

20

30

wobei A = eine 2 oder 3 gliedrige, gegebenenfalls eine Carbonylgruppe aufweisende Alkylengruppe darstellt.

25 4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (A-1) eine Verbindung der Formel (Ib) eingesetzt wird wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, -OH, -NH, C₁- bis C₈-Alkyl stehen.



- 5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei R^3 und $R^4 = H$.
- 6. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (A-1) eine Verbindung eingesetzt wird in der V = O.
- 7. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (A-1) eine Verbindung der Formel (Ib) mit R^3 und R^4 = H und V = O, und Y = CH_2 = $C(CH_3)$ -CO-O- $(CH_2)_2$ eingesetzt wird.
- 10 8. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zur radikalischen Polymerisation befähigte, ethylenisch ungesättigte Rest Y ein Rest der Formel (IV) darstellt

$$Y = CH_2 = CR^5 - CO - W - (CH_2)_n$$
 (IV),

20

30

5

wobei

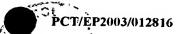
 $R^5 = H, CH_3$ W = 0, NH

n = 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4

darstellt.

- 9. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (B-1) mindestens ein Monomer eingesetzt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat.
 - 10. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer (B-1) N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt wird.
- Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 dass als Copolymer (A) ein Copolymer eingesetzt wird aus (A-1) Ureidomethacrylat
 und (A-2) mindestens 2 weiteren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 n-Butylacrylat, Acrylsäure und Stearylmethacrylat.
- Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 dass als Copolymer (B) ein Copolymer eingesetzt wird aus (B-1) N,N Dimethylaminopropyl(meth)acrylat und mindestens einem weiteren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus n-Butylacrylat und Ureidomethacrylat.

15



- 13. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (molare) Verhältnis von Copolymer (A) zu Copolymer (B) im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1:5 bis 5:1 liegt.
- 5 14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche als Verdicker.
 - Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche als Konditioniermittel.
 - 16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche in kosmetischen Zubereitungen.
 - 17. Copolymer (B) aus

(B-1) mindestens einem Monomeren der allgemeinen Formel (III)

$$= \frac{R^9}{Z - R^{11} NR^{12}R^{13}}$$
 (III)

mit $R^{9} = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,$ $R^{10} = H, Methyl,$ $R^{11} = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch <math>C_1-C_6-Alkyl$, $R^{12}, R^{13} = C_1-C_{40} Alkylrest,$ Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0.

- (B-2) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren.
- 30 18. Verwendung eines Copolymeren (B) nach Anspruch 17 in kosmetischen Zubereitungen.
 - 19. Verwendung eines Copolymeren (B) nach Anspruch 17 als Verdicker.
- Verfahren zur Verdickung von kosmetischen Zubereitungen, bei dem man der zu verdickenden Zubereitung 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 zugibt.

| Number N | | | | 717 LI 037 | |
|--|--|--|---|---|--|
| Recherchers to the despite place of received productions and the production of | | FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/00 C08L33/14 C08L33/2 | 26 | | |
| Recherchiente Mindestprüteriot (Ridauffeathonspyriterun und Valssallikationssymbole) | Nach der In | ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla | ssifikation und der IPK | <u>:</u> | |
| Ruchercheine aber nicht zum Mindersprötstoft gehörende Veröffentlichungen, soweh diese unter die recherchinden Gebiete fablen Wähnend der internationalen Recherche konsullierte einktronischa Datenbank (Name der Datenbank und evil, verwendets Suchbognitte) EPO—Internal, WPI Data, PAJ, CHEN ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEMENE UNTERLAGEN Kalegorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, sowed etorderfich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile EP 0 824 914 A (NAT STARCH CHEM INVEST) Z Februar 1998 (1998–02–25) 1n der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 DE 101 13 227 A (BASF AG) 26. September 2002 (2002–09–26) Absatz '0026! The September 2002 | | | | | |
| Waters Veröffenlichunge sind der Fortsetzung von Feld C zu Welders Veröffenlichunge sind der Fortsetzung von Feld C zu Internat 1988 (1998–02–25) In der Anneh dung erwähnt Tabelle 1 X DE 101 13 227 A (BASF AG) 26. September 2002 (2002–09–26) Absatz '0026! Ze September 2002 (2002–09–26) Absatz '0026! | | | ole) | | * |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröftenlichung, soweit erforderich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Mr. X EP 0 824 914 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 25. Februar 1998 (1998-02-25) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 X DE 101 13 227 A (BASF AG) 26. September 2002 (2002-09-26) Absatz '0026! | | | | | |
| Weitern Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentlarmille | | | | il. verwendete Su | chbegriffe) |
| Weitern Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentlarmille | C. ALS WE | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | |
| 25. Februar 1998 (1998–02–25) In der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 DE 101 13 227 A (BASF AG) 26. September 2002 (2002–09–26) Absatz '0026! **Bosondor Katogorien von angegebenen Veröffenlichungen einsehnen **Bosondor Katogorien von angegebenen Veröffenlichungen in voröffenlichung, die den altgemeinen Stand der Forbik deliniert, auf nicht ein besonders bedouders der Scheinen zu diassen, der der der des Veröffenlichungsdien einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffenlichung beitigt werden soll dott die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist Werden in der Scheinen zu diassen, der der der de das Veröffenlichung beitigt werden veröffenlichung des aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist Werden in des veröffenlichung des veröffenlichung des aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist Werden in des veröffenlichung des aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist Werden in der Mannahmen bezieht "Veröffenlichung, die ver dem hitemationalen Ammekedatium, aber nach dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist eine Benutzung, eine Ausselbung der andere Maßhahmen bezieht "Veröffenlichung, die ver dem hitemationalen Ammekedatium, aber nach dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenlich worden ist dem besinpructina Fröndsbadatun veröffenli | | | e der in Betracht kommender | n Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Weltern Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen *Besondern Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen : *Veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen Anmektedaturn veröffentlichung debe der nach dem Internationalen Veröffentlichung, die gedech erst am oder nach dem Internationalen State veröffentlichung veröffentlich | X | 25. Februar 1998 (1998-02-25) in der Anmeldung erwähnt | INVEST) | | 17-19 |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | X | 26. September 2002 (2002-09-26) | | | 17 |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | | | | | |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | | | | | |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | | | | 9 | . • |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | | | | | - 92 - |
| Besondero Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeufsam anzusehen ist sesonders bedeufsam anzusehen ist seinen Ericht seinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlich worden ist "Veröffentlichung on besonderer Bedeutung die beanspruchte Erlindung vann alter oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum "Y Veröffentlichung mit einer oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung (ür einen Fachmann naheliegend ist "Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamitie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk, Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epp nf, | | N. M. William and de Farantina and Fald Co. | V Siehe Anhana Pate | ntiamitic. | |
| 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik deliniert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist stand mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Nameldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Standen zugrund einer angegeben ist veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchten Prioridatsdatum veröffentlicht worden ist Dalum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf. | | | X Sielle Alliang Pater | Inidiimio | |
| *O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht *P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedaltum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Dalum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf. Veröffentlichungen dieser Kalegorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist Veröffentlichung, die wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist diese Verbindung für einen Fachmann nah | "A" Veröften aber ni "E" ätteres I Anmek "L" Veröften scheine andere soll ode | Itlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen liedatum veröffentlicht worden ist tillichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer nim Recherchenbericht gonannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie | oder dem Prioritätsdatun Anmeldung nicht kollidie Erfindung zugrundellege Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von bes- kann allein aufgrund dies erfindertscher Tätigkeit b "Y" Veröffentlichung von best kann nicht als auf erfinde | n veröffentlicht w ert, sondern nur zi enden Prinzips od onderer Bedeutur ser Veröffentlichu- beruhend betrach onderer Bedeutur erischer Täligkeit | orden ist und mit der um Verständnis des der er der ihr zugrundeliegenden ng, die beanspruchte Erfindung ng nicht als neu oder auf let werden ngr, die beanspruchte Erfindung beruhend betrachtet |
| 8. März 2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Andri 0.1 10 C | eine Be "P" Veröffen | enutzung, eine Aussiellung oder andere Maßnahmen bezieht tlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach | diese Verbindung für ein | en Fachmann na | heliegend ist |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarm, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Andri 0 1 1 0 C | Dalum des A | bschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des inter | mationalen Reche | erchenberichts |
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf. Andrio 3 1 0 C | 8. | März 2004 | 12/03/2004 | · | |
| | Name und Po | Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nt, | | | |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 03/12816

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | t I | Datum der Veröffentlichung : | | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------|-----|---------------------------------------|-----|-------------|-------------------------------|
| EP | 0824914 | | 25-02-1998 | US | 5990233 A | 23-11-1999 |
| | 002.71 | | | US | 6025431 A | 15-02-2000 |
| | | | | AU | 738546 B2 | 20-09-2001 |
| | | | | AU | 3415297 A | 26-02-1998 |
| • | | | | AU | 739012 B2 | 04-10-2001 |
| | | | | AU | 3415497 A | 26-02-1998 |
| | | | | AU | 738390 B2 | 20-09-2001 |
| | | | | AU | 3980997 A | 06~03-1998 |
| | | | | BR | 9704366 A | 20-07-1999 |
| | | | | BR | 9706654 A | 07-08-2001 |
| | | | | BR | 9710822 A | 14-12-1999 |
| • | | | • | CA | 2211754 A1 | 16-02-1998 |
| | | | | CA | 2211777 A1 | 16-02-1998 |
| | | | | CA | 2234774 A1 | 19-02-1998 |
| | | | | DE | 69703427 D1 | 07-12-2000 |
| | | | | DE | 69703427 T2 | 13-06-2001 |
| | | | | DE | 69712278 D1 | 06-06-2002 |
| | | | | DE | 69712278 T2 | 19-12-2002 |
| | | | | EP | 0825200 A1 | 25-02-1998 |
| | | | | EΡ | 0824914 A1 | 25-02-1998 |
| | | | | EP. | 0859796 A1 | 26-08-1998 |
| | • | | | ES | 2153681 T3 | 01-03-2001 |
| | | | | HK | 1015387 A1 | 22-06-2001 |
| | • | | | JP | 10120526 A | 12-05-1998 |
| | | | | JP | 10121030 A | 12-05-1998 |
| | | - | | JP | 11514699 T | 14-12-1999 |
| | 14.3 (| | 81 | NZ | 328554 A | 28-01-1999 |
| | | · | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | NZ | 328555 A | 28-01-1999 |
| | | • | : • • • | NZ | 330278 A | 28-02-2000 |
| | | | | SG | 67989 A1 | 19-10-1999 |
| | | | | WO | 9806757 A1 | 19-02-1998 |
| | , | | | US | 5840789 A | 24-11-1998 |
| | | | | ZA | 9707297 A | 20-04-1998 |
| | | | | ZA | 9707298 A | 20-04-1998 |
| | | | | ID | 20045 A | 17-09-1998 |
| DE. | 10113227 | A | 26-09-2002 | DE | 10113227 A1 | 26-09-2002 |

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |
|---|
| ☐ BLACK BORDERS |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES |
| ☐ FADED TEXT OR DRAWING |
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.